

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

15^η Διάλεξη: Πέμπτη 03.04.2025, 11.15-12.00

16^η Διάλεξη: Δευτέρα 07.04.2025, 09.15-11.00

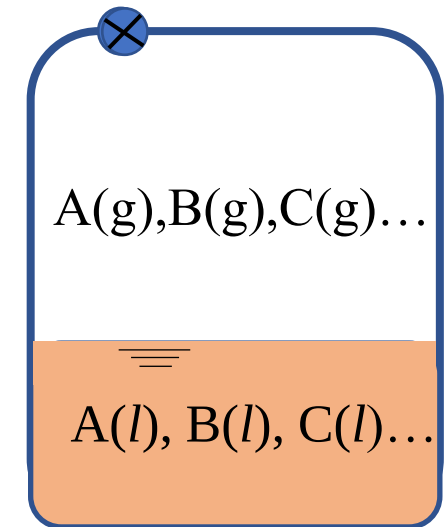
17^η Διάλεξη: Δευτέρα 28.04.2025, 09.15-10.00

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕΡΟΣ Β

**Μείγματα υγρών σε ισορροπία με ατμούς.
Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs-Duhem στις καμπύλες των
μερικών πιέσεων**

Θεωρούμε ένα Σύστημα πολλών συστατικών σε ισορροπία με τους ατμούς.

- Η θερμοκρασία είναι σταθερή. $T = \text{const.}$
- Η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται



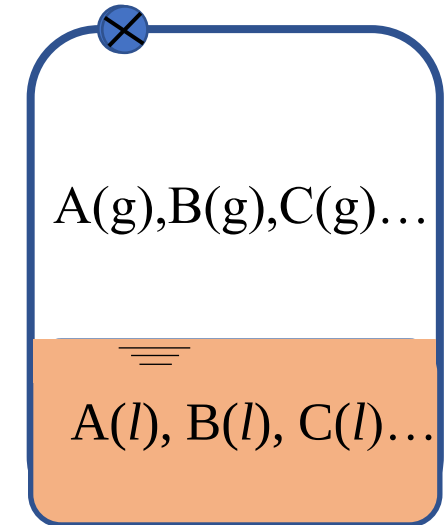
**Μείγματα υγρών σε ισορροπία με ατμούς.
Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs-Duhem στις καμπύλες των
μερικών πιέσεων**

Θεωρούμε ένα Σύστημα πολλών συστατικών σε ισορροπία με τους ατμούς.

- Η θερμοκρασία είναι σταθερή. $T = \text{const.}$
- Η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται



Η εξίσωση Gibbs-Duhem: $SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$



**Μείγματα υγρών σε ισορροπία με ατμούς.
Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs-Duhem στις καμπύλες των
μερικών πιέσεων**

Θεωρούμε ένα Σύστημα πολλών συστατικών σε ισορροπία με τους ατμούς.

- Η θερμοκρασία είναι σταθερή. $T = \text{const.}$
- Η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται



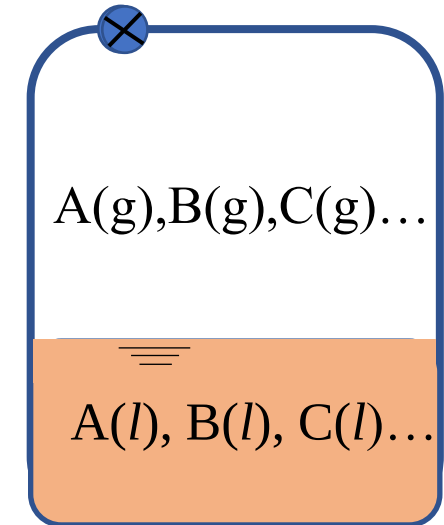
Η εξίσωση Gibbs-Duhem: $SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$



$T = \text{const}$

$$\sum n_i d\mu_i = Vdp$$

(1)



**Μείγματα υγρών σε ισορροπία με ατμούς.
Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs-Duhem στις καμπύλες των
μερικών πιέσεων**

Θεωρούμε ένα Σύστημα πολλών συστατικών σε ισορροπία με τους ατμούς.

- Η θερμοκρασία είναι σταθερή. $T = \text{const.}$
- Η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται



Η εξίσωση Gibbs-Duhem: $SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$



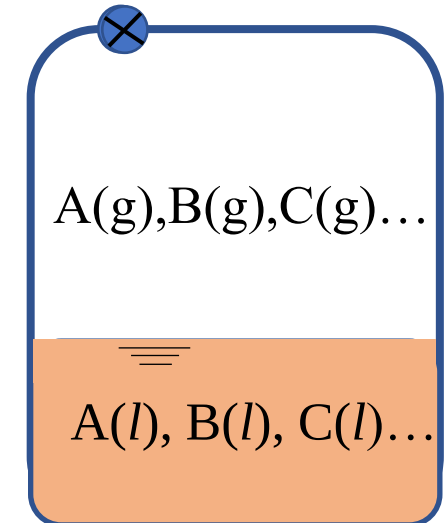
$T = \text{const}$

$$\sum n_i d\mu_i = Vdp$$

(1)



Η σχέση (1) εφαρμόζεται για κάθε φάση.
Την εφαρμόζουμε εδώ για την υγρή φάση (διάλυμα)

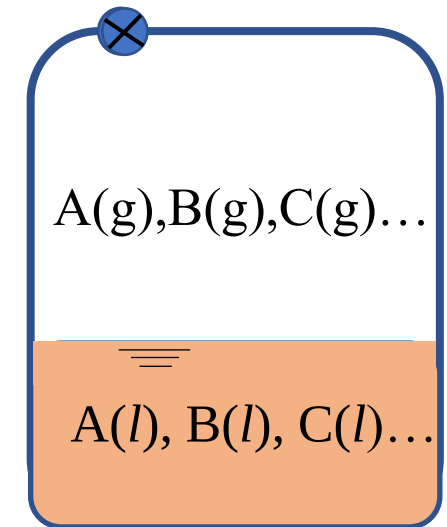


V : όγκος διαλύματος
 n_i : οι αριθμοί moles των συστατικών
στην υγρή φάση

Ισορροπία:  $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$

Αλλά: $\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^0 + RT \ln p_i$

Ιδανική αέρια φάση
Ρεαλιστική παραδοχή!!



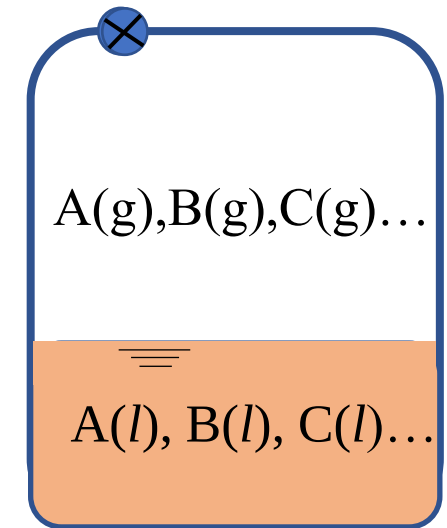
Ισορροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$

Αλλά: $\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^0 + RT \ln p_i$

$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}^0 + RT \ln p_i$

$T = \text{const}$

$d\mu_{i(l)} = RT d \ln p_i$



Ισορροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$

Αλλά: $\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^0 + RT \ln p_i$

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}^0 + RT \ln p_i$$

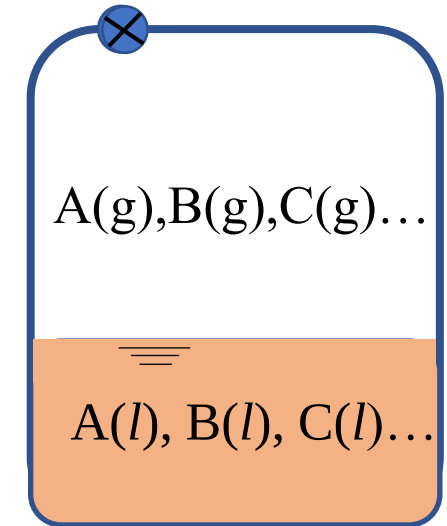
$T = \text{const}$

$$d\mu_{i(l)} = RT d \ln p_i$$

και η (1): $\sum n_{i(l)} d\mu_{i(l)} = V dp$

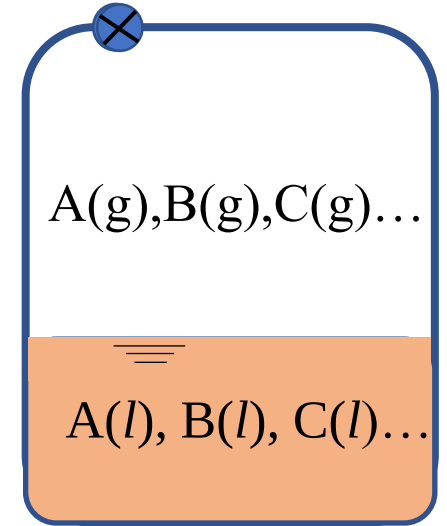
$$RT \sum n_{i(l)} d \ln p_i = V dp \quad (2)$$

Η σχέση (2) συνδέει τις αλλαγές στη συνολική πίεση (p) με τις αλλαγές στις μερικές πιέσεις, p_i



και η $(1) \sum n_{i(l)} d\mu_{i(l)} = V dp \rightarrow RT \sum n_{i(l)} d \ln p_i = V dp \quad (2)$

Η σχέση συνδέει τις αλλαγές στη συνολική πίεση (p) με τις αλλαγές στις μερικές πιέσεις, p_i

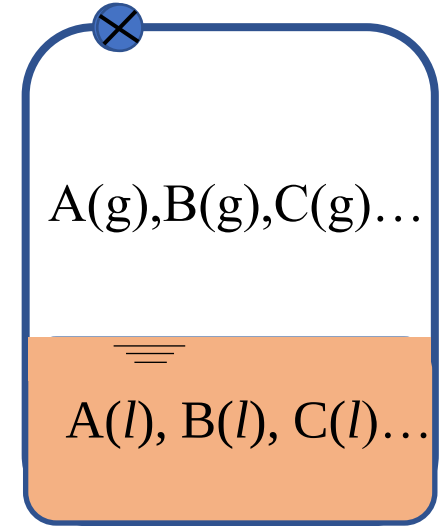


- Ένα διφασικό Σύστημα ($P = 2$) με C συστατικά έχει $F=C$ βαθμούς ελευθερίας.

$$\left. \begin{array}{l} F = C + 2 - P \\ \text{Εάν } P = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow F = C$$

και η $(1) \sum n_{i(l)} d\mu_{i(l)} = Vdp \rightarrow RT \sum n_{i(l)} d\ln p_i = Vdp \quad (2)$

Η σχέση συνδέει τις αλλαγές στη συνολική πίεση (p) με τις αλλαγές στις μερικές πιέσεις, p_i



- Ένα διφασικό Σύστημα ($P = 2$) με C συστατικά έχει $F = C$ βαθμούς ελευθερίας.
- Η επιλογή της T και $C - 1$ γραμμομοριακών κλασμάτων, τα οποία προσδιορίζουν πχ τη σύσταση του υγρού οδηγεί στον καθορισμό των p και p_i υπό **$T = \text{const}$** .
- Η σχέση ανάμεσα στις μεταβολές των p και p_i υπό $T = \text{const}$ (καθώς μεταβάλλεται η σύσταση) δίνεται από τη **(2)**.

$$x_i = \frac{n_i(l)}{\sum n_i(l)}$$

$$RT \sum n_{i(l)} d \ln p_i = V dp \quad (2)$$

$$: \sum n_{i(l)}$$

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{V dp}{RT \sum n_{i(l)}}$$

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l dp}{RT} \quad (3)$$

$$\text{όπου: } v_l = \frac{V}{\sum n_{i(l)}}$$

ο μέσος γραμμομοριακός
όγκος της υγρής φάσης

Trivial (αμελητέο
υπό τις προϋποθέσεις
που απαιτεί η ανάλυση)

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l dp}{RT} \quad (3)$$

όπου: $v_l = \frac{V}{\sum n_{i(l)}}$

ο μέσος γραμμομοριακός
όγκος της υγρής φάσης

$$RT = p v_g$$

Trivial (αμελητέο
υπό τις προϋποθέσεις
που απαιτεί η ανάλυση)

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l dp}{RT} \quad (3)$$

όπου: $v_l = \frac{V}{\sum n_{i(l)}}$

ο μέσος γραμμομοριακός
όγκος της υγρής φάσης

Θέτοντας: $RT = pv_g$

όπου: v_g : μέσος γραμμομοριακός
όγκος της αέριας φάσης

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad (4)$$

Πρακτικά: $\frac{v_l}{v_g} \ll 1$

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad (4)$$

Πρακτικά: $\frac{v_l}{v_g} \ll 1$



$$\sum x_i d \ln p_i = 0 \quad (5)$$

$T = \text{const}$

Εξίσωση Duhem - Margules

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad (4)$$

Πρακτικά: $\frac{v_l}{v_g} \ll 1$



$$\sum x_i d \ln p_i = 0 \quad (5)$$

$$T = \text{const}$$

Εξίσωση Duhem - Margules

Για διαδικό Σύστημα (A, B) $\longrightarrow$ $x_A d \ln p_A + x_B d \ln p_B = 0$
 υπό : $T = \text{const}$

Στο σημείο αυτό, αναγνωρίζουμε/διαπιστώνουμε ότι **οι όποιες μεταβολές στις p_A, p_B οφείλονται σε διαταραχές της σύστασης, dx_A , υπό $T = \text{const}$**

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (6) \quad \text{Εξίσωση Duhem - Margules}$$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (6) \quad \text{Εξίσωση Duhem - Margules}$$



$$x_A + x_B = 1 \Rightarrow dx_A = -dx_B$$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T = x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_T$$

και

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (6)$$

Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$



Εδώ, υπονοείται μια σχέση μεταξύ των κλίσεων που έχουν οι καμπύλες p_A vs x_A και p_B vs x_B

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (6)$$

Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

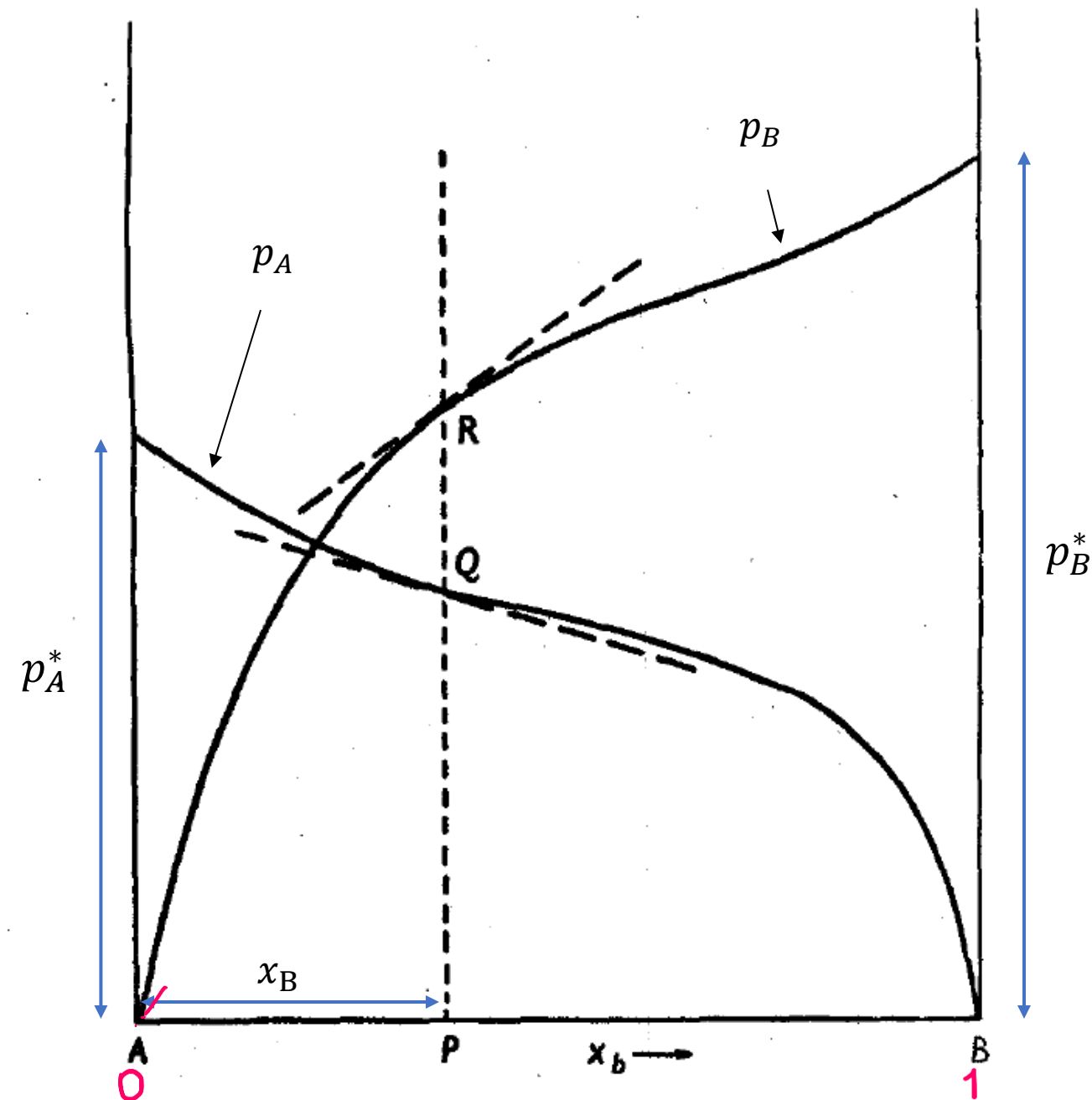


Εδώ, υπονοείται μια σχέση μεταξύ των κλίσεων που έχουν οι καμπύλες p_A vs x_A και p_B vs x_B



Δηλ. εάν μια μεταβολή dx_A (στο κλάσμα του A στην υγρή φάση) προκαλέσει μια μεταβολή/απόκριση dp_A στη μερική πίεση του A (πχ αύξηση), τότε θα προκληθεί μια συγκεκριμένη μεταβολή dp_B στη μερική πίεση του B (μείωση)

Διότι: $\frac{x_A}{p_A}, \frac{x_B}{p_B} > 0$ και $dx_A = -dx_B$

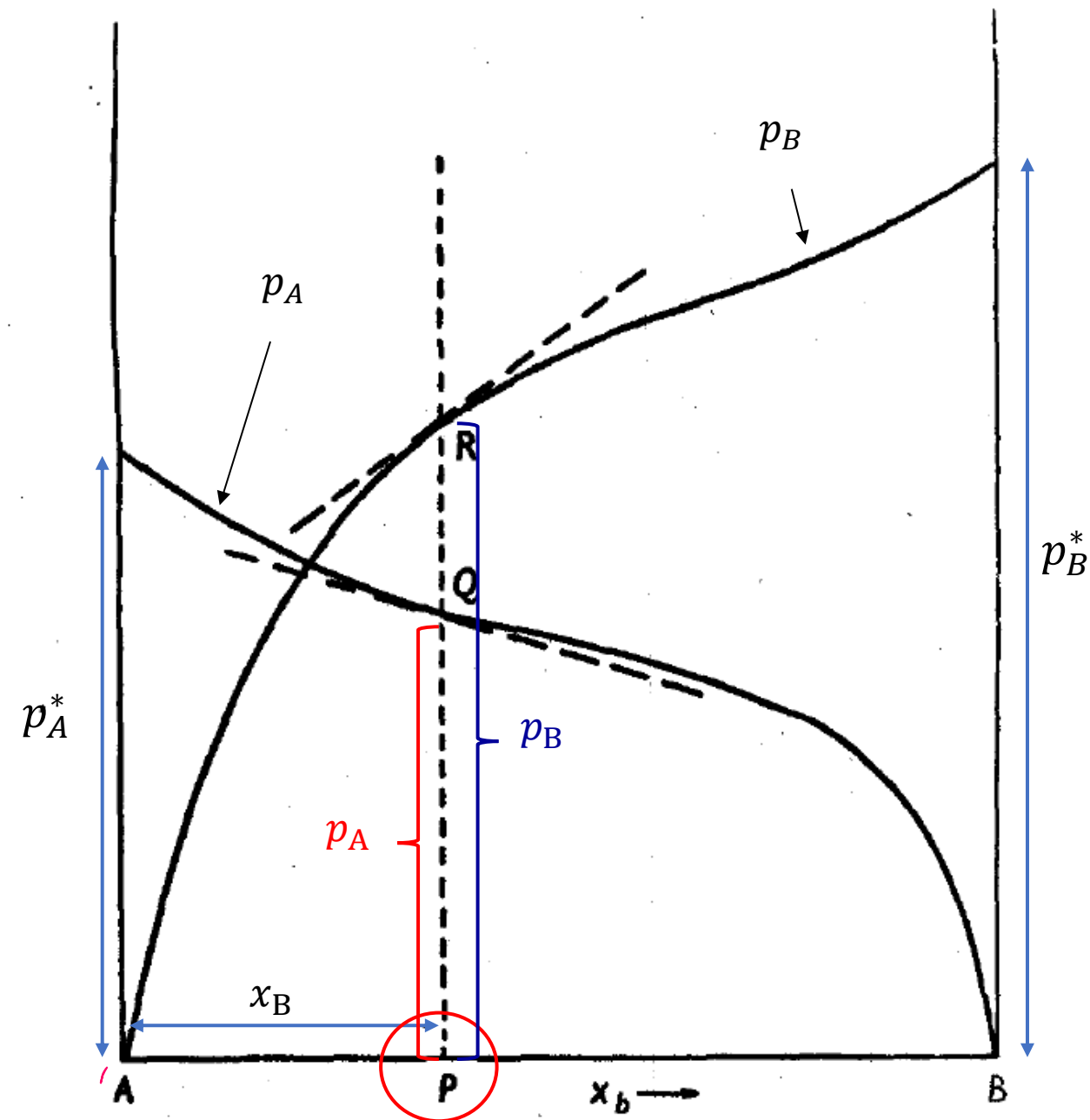


Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

- Οι κλίσεις $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$ και $\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$ θα πρέπει να είναι ομόσημες



Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

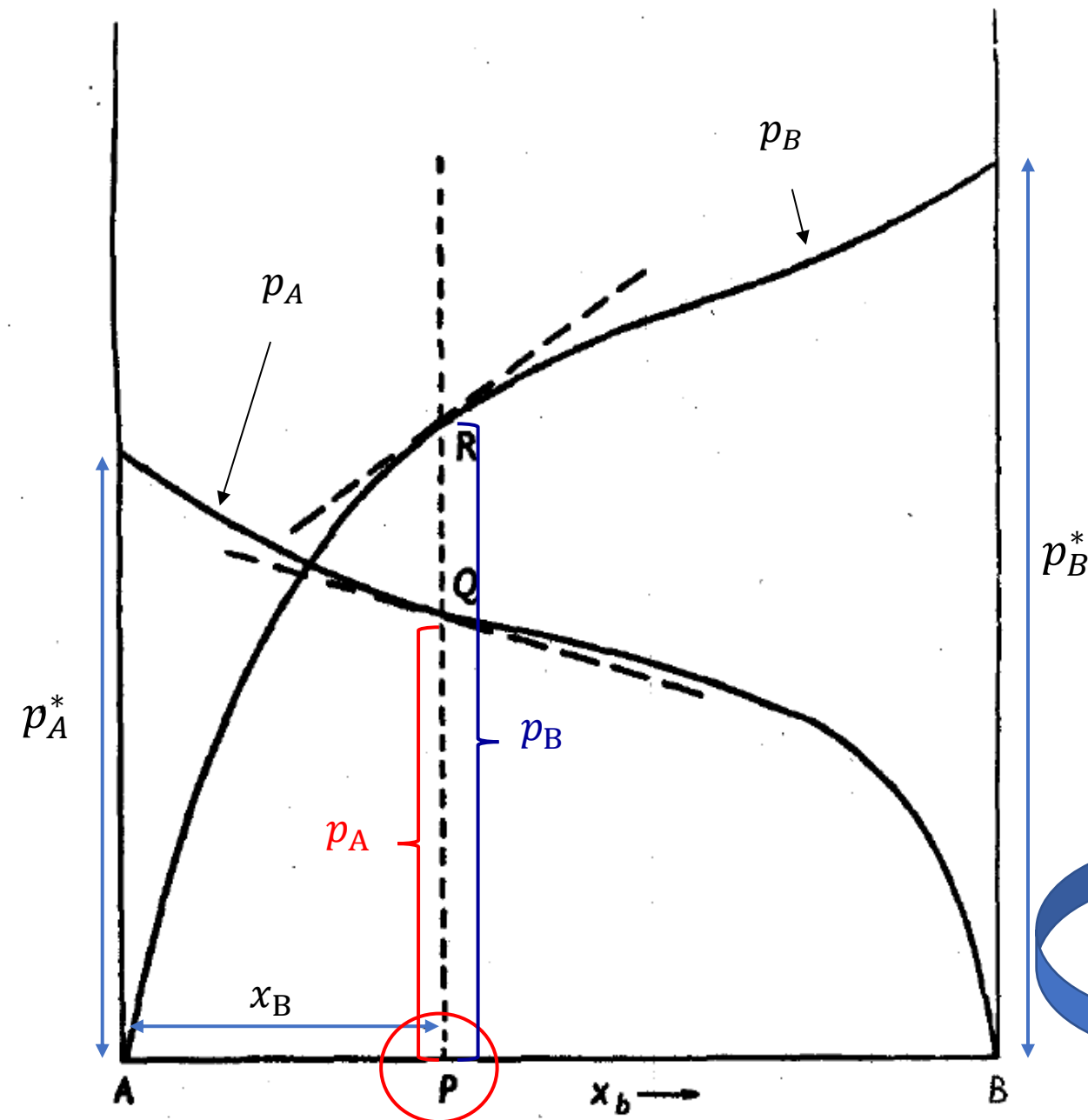
Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

- Οι κλίσεις $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$ και $\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$ θα πρέπει να είναι ομόσημες

Έστω διάλυμα σύστασης **P** $x_B = (AP)$

$$p_A = (PQ)$$

$$p_B = (PR)$$



Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

- Οι κλίσεις $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$ και $\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$ θα πρέπει να είναι ομόσημες

Έστω διάλυμα σύστασης **P** $x_B = (AP)$

$$p_A = (PQ)$$

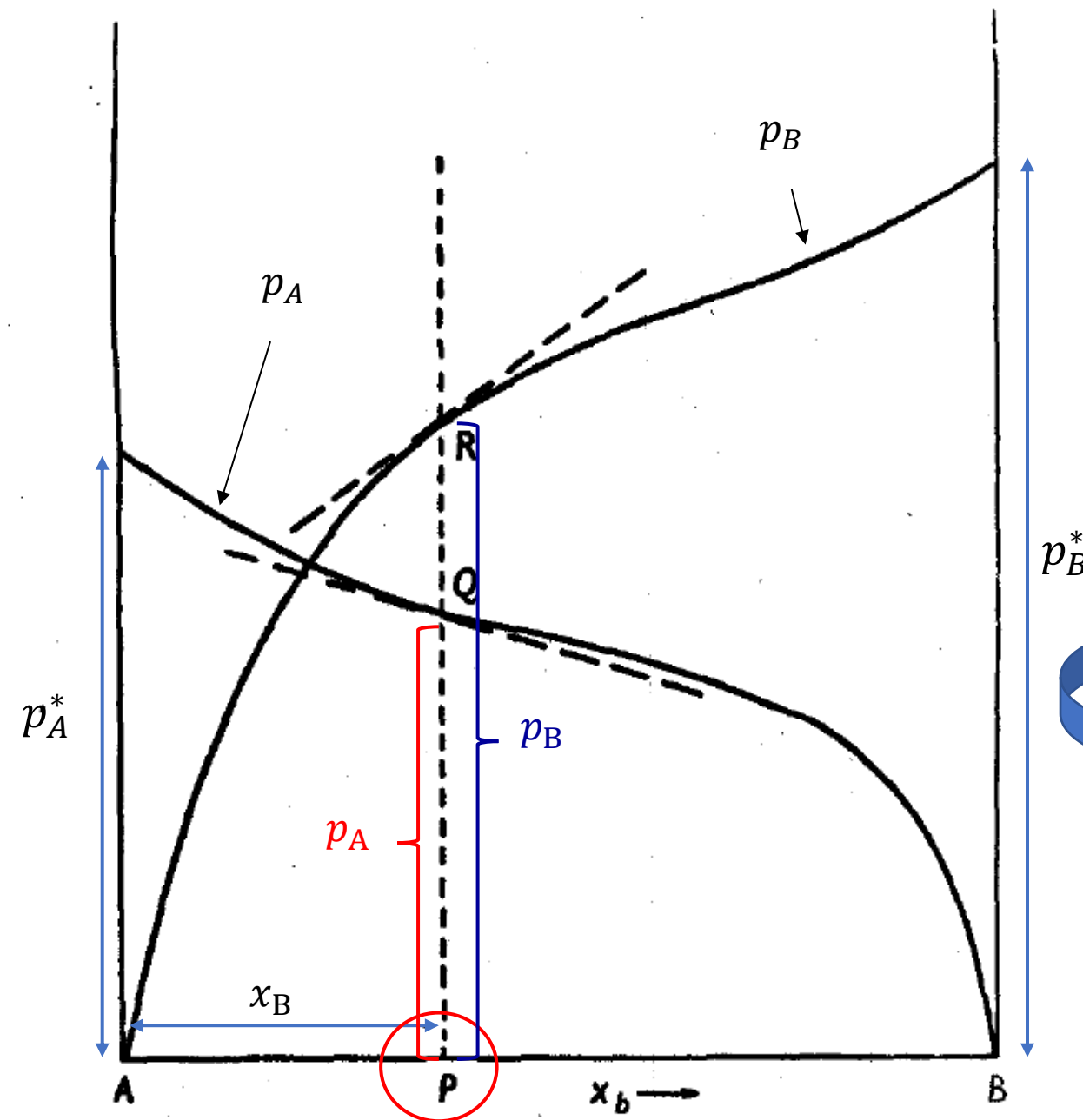
$$p_B = (PR)$$

$$\frac{x_B}{p_B} = \frac{(AP)}{(PR)}$$

$$\frac{x_A}{p_A} = \frac{(BP)}{(PQ)}$$

$$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T : \text{κλίση στο R}$$

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T : \text{κλίση στο Q}$$



Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

- Οι κλίσεις $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$ και $\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$ θα πρέπει να είναι ομόσημες

Έστω διάλυμα σύστασης **P** $x_B = (AP)$

$$p_A = (PQ)$$

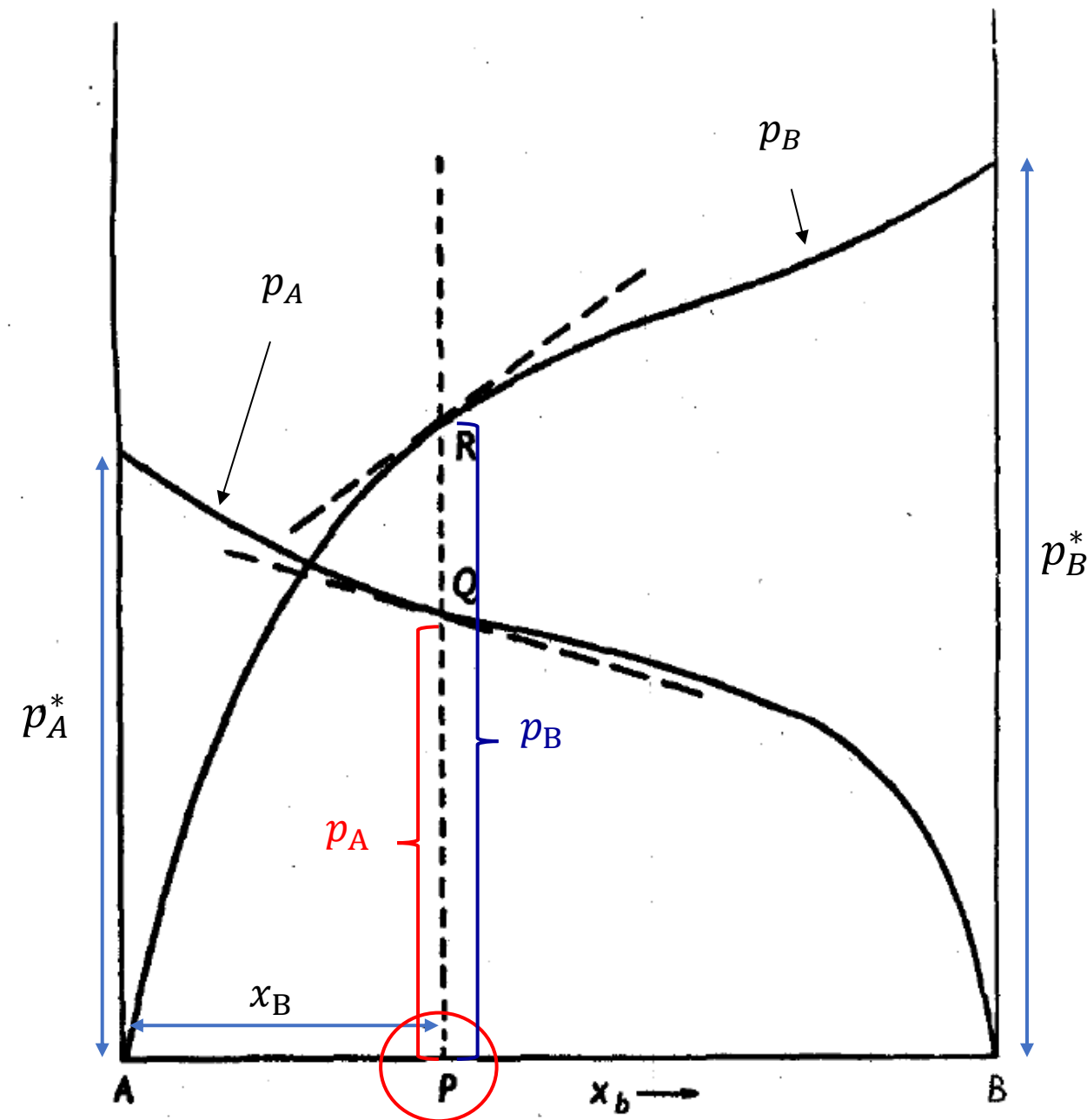
$$p_B = (PR)$$

$$\frac{x_B}{p_B} = \frac{(AP)}{(PR)}$$

$$\frac{x_A}{p_A} = \frac{(BP)}{(PQ)}$$

$$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T : \text{κλίση στο R} \quad \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T : \text{κλίση στο Q}$$

Οι ανωτέρω ποσότητες που προσδιορίζονται από το διάγραμμα πρέπει να ικανοποιούν την D-M (7) σε κάθε σύσταση



Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

$$\frac{x_B}{p_B} = \frac{(AP)}{(PR)} \quad \frac{x_A}{p_A} = \frac{(BP)}{(PQ)}$$

$$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T : \text{κλίση στο R} \quad \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T : \text{κλίση στο Q}$$

Οι ανωτέρω ποσότητες που προσδιορίζονται από το διάγραμμα πρέπει να ικανοποιούν την D-M (7) σε κάθε σύσταση



Χρήση της D-M (7) για έλεγχο αξιοπιστίας πειραματικών μετρήσεων p_i vs x_i

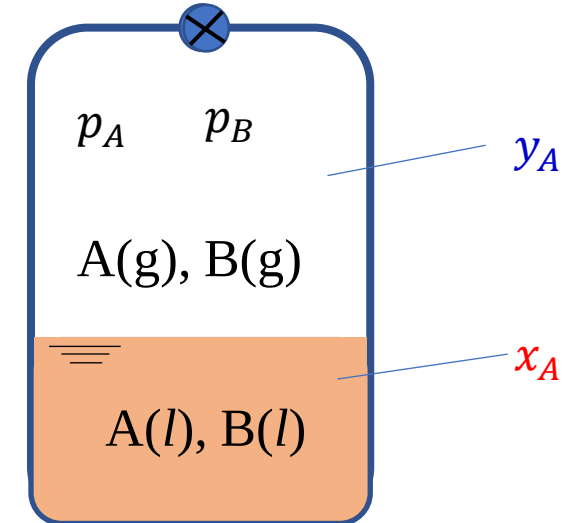
Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

1/9

Όταν ισχύει ο N. Henry για τη διαλυμένη ουσία $\longrightarrow$ ισχύει ο N. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (A,B), αραιό ως προς B, σε ισορροπία με τους ατμούς των A, B.

N. Henry για τη διαλυμένη ουσία B: $x_B \rightarrow 0 : p_B = K_B x_B$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

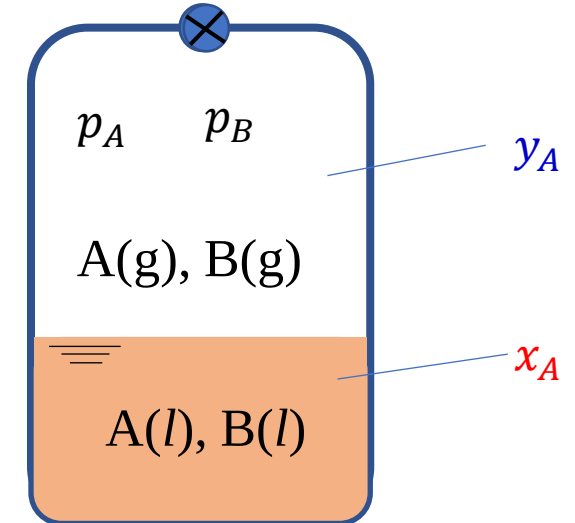
2/9

Όταν ισχύει ο N. Henry για τη διαλυμένη ουσία $\longrightarrow$ ισχύει ο N. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (A,B), αραιό ως προς B, σε ισορροπία με τους ατμούς των A, B.

N. Henry για τη διαλυμένη ουσία B: $x_B \rightarrow 0$: $p_B = K_B x_B$

(7) Duhem-Margules
$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

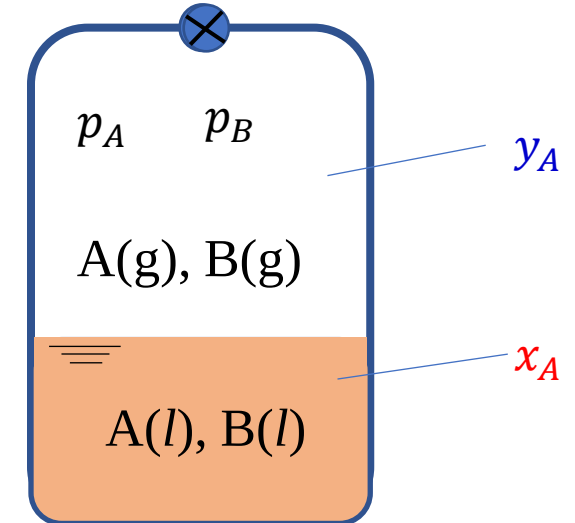
3/9

Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία $\longrightarrow$ ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (A,B), αραιό ως προς B, σε ισορροπία με τους ατμούς των A, B.

Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία B: $x_B \rightarrow 0 : p_B = K_B x_B$

(7) Duhem-Margules
$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \longrightarrow \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{1}{K_B} \cdot K_B$$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

Όταν ισχύει ο N. Henry για τη διαλυμένη ουσία $\longrightarrow$ ισχύει ο N. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (A,B), αραιό ως προς B, σε ισορροπία με τους ατμούς των A, B.

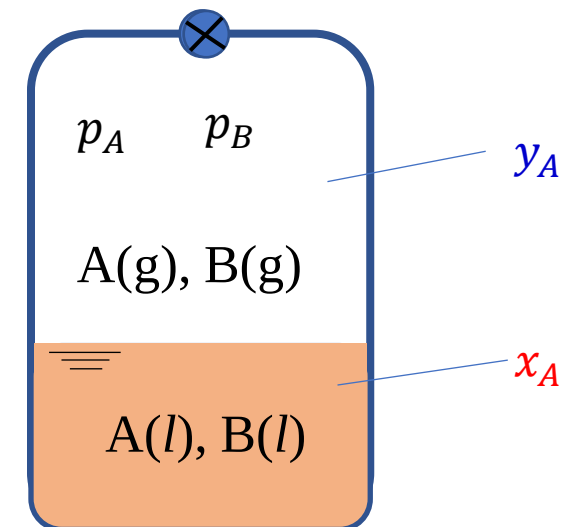
N. Henry για τη διαλυμένη ουσία B: $x_B \rightarrow 0 : p_B = K_B x_B$

(7) Duhem-Margules $\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \longrightarrow \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{1}{K_B} \cdot K_B$

$$\longrightarrow \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = 1 \longrightarrow \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{p_A}{x_A}$$

$$\longrightarrow \frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$$

Αλλά:



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

5/9

Όταν ισχύει ο N. Henry για τη διαλυμένη ουσία $\longrightarrow$ ισχύει ο N. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (A,B), αραιό ως προς B, σε ισορροπία με τους ατμούς των A, B.

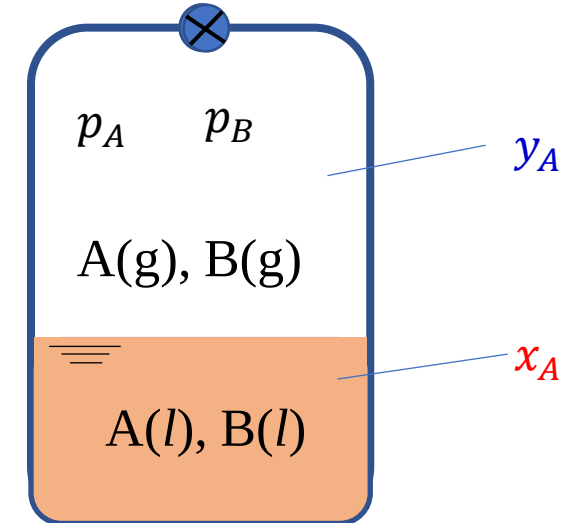
N. Henry για τη διαλυμένη ουσία B: $x_B \rightarrow 0 : p_B = K_B x_B$

Duhem-Margules (7) $\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \longrightarrow \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{1}{K_B} \cdot K_B$

$$\longrightarrow \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = 1 \longrightarrow \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{p_A}{x_A}$$

$$\longrightarrow \frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$$

Αλλά: $x_A \rightarrow 1$



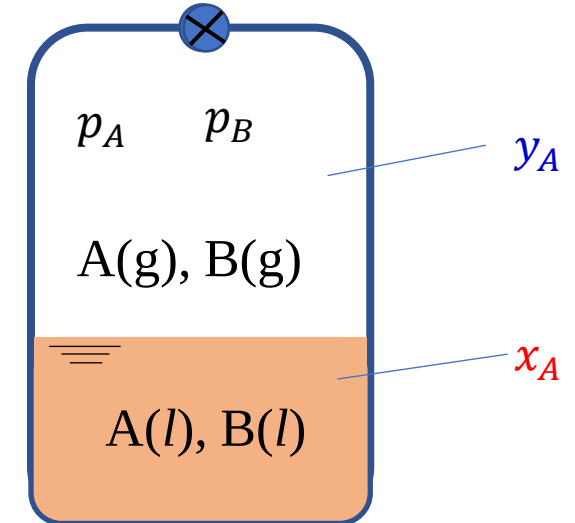
Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

6/9

Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία $\longrightarrow$ ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

$$\frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$$

Αλλά: $x_A \rightarrow 1$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

7/9

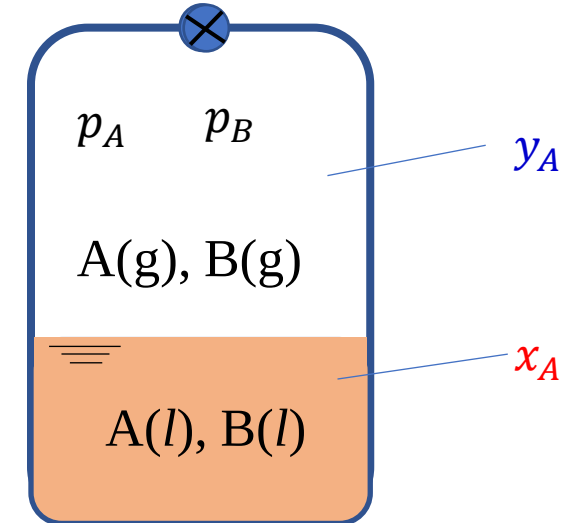
Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία $\longrightarrow$ ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

$$\frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$$

$$\longrightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int_{x_A}^1 \frac{dx_A}{x_A}$$

Αλλά: $x_A \rightarrow 1$

Όρια x_A : από $x_A = x_A$
έως $x_A = 1$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

8/9

Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία $\longrightarrow$ ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

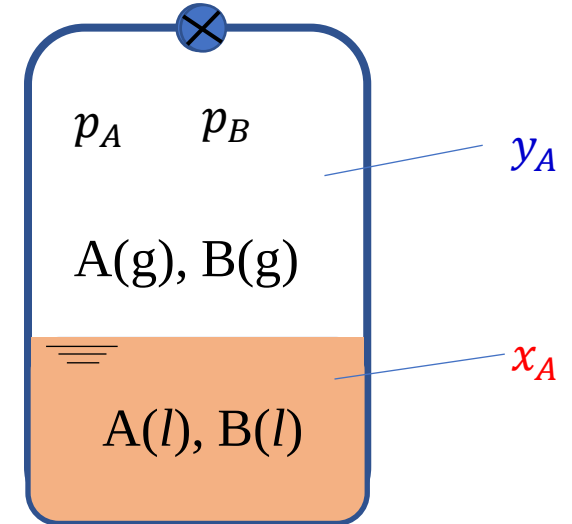
$$\frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$$

$$\longrightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int_{x_A}^1 \frac{dx_A}{x_A}$$

Αλλά: $x_A \rightarrow 1$

Όρια x_A : από $x_A = x_A$
έως $x_A = 1$

Όρια p_A : από $p_A = p_A$
έως $p_A = p_A^*$



$$\longrightarrow \int_{p_A}^{p_A^*} \frac{dp_A}{p_A} = \int_{x_A}^1 \frac{dx_A}{x_A}$$

$$\longrightarrow \ln \frac{p_A^*}{p_A} = \ln \frac{1}{x_A}$$

$$p_A = p_A^* x_A$$

με $x_A \rightarrow 1$

Ν. Raoult για το διαλύτη!

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

9/9

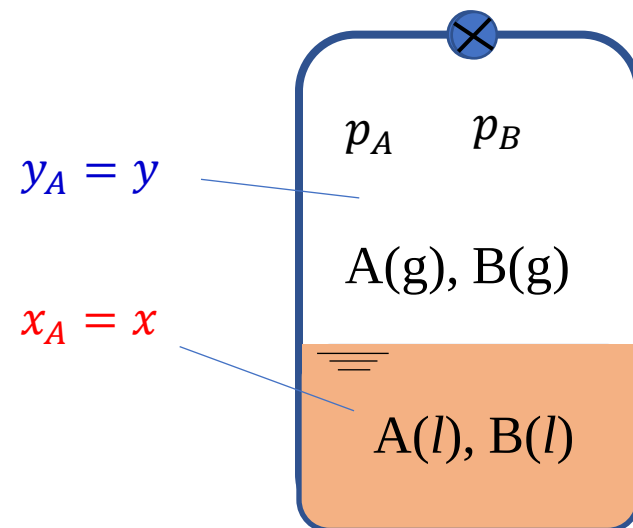
Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία  ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

 Δεν μπορούμε να αποδείξουμε το αντίστροφο!!

Αν δηλαδή ακολουθήσουμε αντίστοιχη (αντίστροφη) πορεία (ξεκινώντας δηλ. από το Ν. Raoult για την ουσία Α, $x_A \rightarrow 1$) ΔΕΝ έχουμε «βολικά» όρια ολοκλήρωσης για να καταλήξουμε στο Ν. Henry για $x_B \rightarrow 0$

Εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules (& Gibbs – Duhem) στην καμπύλη της ολικής πίεσης.

Η D-M (G-D) μπορεί να αποδοθεί σε μια ακόμη εξαιρετικά χρήσιμη μορφή με βάση την ολική πίεση, p



Εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules (& Gibbs – Duhem) στην καμπύλη της ολικής πίεσης.

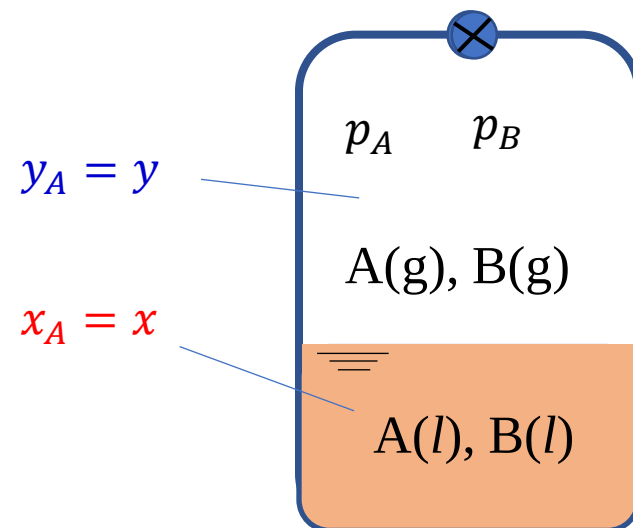
Η D-M (G-D) μπορεί να αποδοθεί σε μια ακόμη εξαιρετικά χρήσιμη μορφή με βάση την ολική πίεση, p

Εφόσον οι ατμοί αποτελούνται μόνο από A(g), B(g)
(δηλ. δεν υπάρχει κάποιο αδρανές αέριο) :



$$p_A = p \cdot y$$

$$p_B = p \cdot (1 - y)$$



Εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules (& Gibbs – Duhem) στην καμπύλη της ολικής πίεσης.

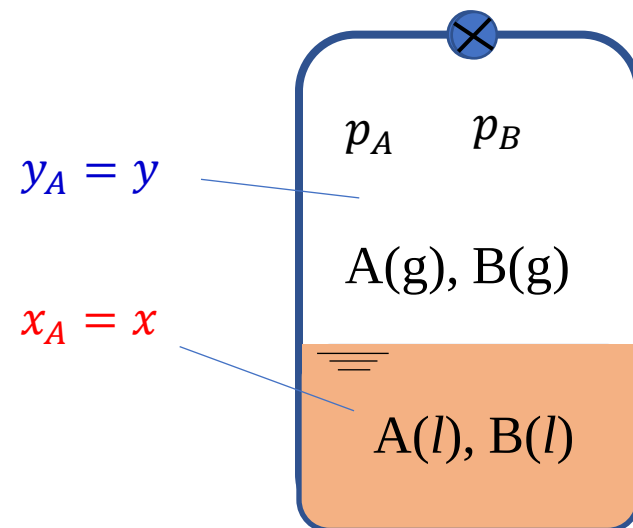
Η G-M (G-D) μπορεί να αποδοθεί σε μια ακόμη εξαιρετικά χρήσιμη μορφή με βάση την ολική πίεση, p

Εφόσον οι ατμοί αποτελούνται μόνο από A(g), B(g)
(δηλ. δεν υπάρχει κάποιο αδρανές αέριο) :



$$p_A = p \cdot y$$

$$p_B = p \cdot (1 - y)$$



$$(4) \quad \sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \longrightarrow \quad x d \ln(p \cdot y) + (1 - x) d \ln[p \cdot (1 - y)] = \frac{v_l}{v_g} d \ln p$$

$(T = \text{const})$

Εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules (& Gibbs – Duhem) στην καμπύλη της ολικής πίεσης.

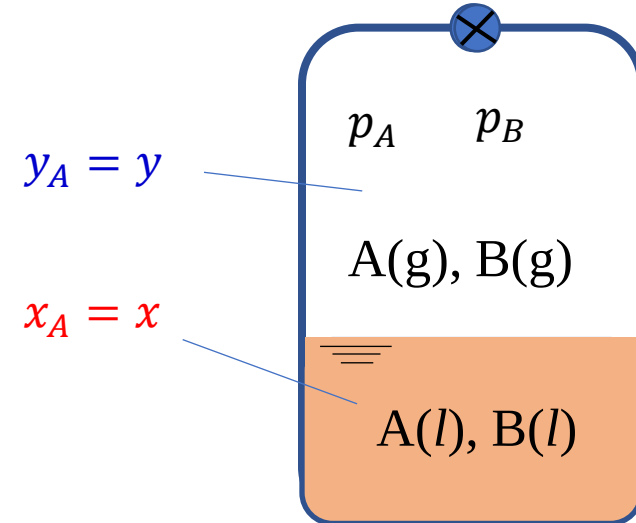
Η D-M (G-D) μπορεί να αποδοθεί σε μια ακόμη εξαιρετικά χρήσιμη μορφή με βάση την ολική πίεση, p

Εφόσον οι ατμοί αποτελούνται μόνο από A(g), B(g)
(δηλ. δεν υπάρχει κάποιο αδρανές αέριο) :



$$p_A = p \cdot y$$

$$p_B = p \cdot (1 - y)$$



$$(4) \quad \sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \rightarrow \quad x d \ln(p \cdot y) + (1 - x) d \ln[p \cdot (1 - y)] = \frac{v_l}{v_g} d \ln p$$

($T = \text{const}$)



$$x \frac{dy}{y} + x d \ln p + (1 - x) \frac{d(1 - y)}{(1 - y)} + (1 - x) d \ln p = \frac{v_l}{v_g} d \ln p$$

$(T = \text{const})$

$$x \frac{dy}{y} + x d \ln p + (1-x) \frac{\overset{-dy}{\cancel{d(1-y)}}}{(1-y)} + (1-x) d \ln p = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\frac{x}{y} dy - \frac{(1-x)}{(1-y)} dy = \left(\frac{v_l}{v_g} - 1 \right) d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y} \right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y) \left(1 - \frac{v_l}{v_g} \right)} \quad (8)$$

Εκφράζει τη μεταβολή (του λογαρίθμου) της ολικής πίεσης ως προς τη σύσταση των ατμών υπό $(T = \text{const})$

$(T = \text{const})$

$$x \frac{dy}{y} + x d \ln p + (1-x) \frac{\overset{-dy}{d(1-y)}}{(1-y)} + (1-x) d \ln p = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\frac{x}{y} dy - \frac{(1-x)}{(1-y)} dy = \left(\frac{v_l}{v_g} - 1 \right) d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y} \right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y) \left(1 - \frac{v_l}{v_g} \right)} \quad (8)$$

$\frac{v_l}{v_g} \ll 1$

«+»

$(T = \text{const})$

$$x \frac{dy}{y} + x d \ln p + (1-x) \frac{\overset{-dy}{d(1-y)}}{(1-y)} + (1-x) d \ln p = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\frac{x}{y} dy - \frac{(1-x)}{(1-y)} dy = \left(\frac{v_l}{v_g} - 1 \right) d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y} \right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y) \left(1 - \frac{v_l}{v_g} \right)} \quad (8)$$

$\frac{v_l}{v_g} \ll 1$

«+»

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y} \right)_T \quad \text{και} \quad (y-x) : \text{ομόσημα!}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T \quad \text{και} \quad (y-x) : \text{ομόσημα!}$$

Έστω μια αύξηση dy στο κλάσμα του Α στην αέρια φάση.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T$ και $(y-x)$:
ομόσημα!

Έστω μια αύξηση dy στο κλάσμα του A στην αέρια φάση.

➔ Αυτή μπορεί να προκαλέσει είτε μια αύξηση είτε μια μείωση στο $p_{ολ}$ (p)

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T > 0$$

$$y - x > 0$$

Δηλ. η αέρια φάση είναι
πλουσιότερη σε A από την
υγρή φάση

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y - x)}{y(1 - y)\left(1 - \frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

Έστω μια αύξηση dy στο κλάσμα του A στην αέρια φάση.



Αυτή μπορεί να προκαλέσει είτε μια αύξηση είτε μια μείωση στο $p_{ολ}$ (p)

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T > 0$$



$$y - x > 0$$

Δηλ. η αέρια φάση είναι
πλουσιότερη σε A από την
υγρή φάση

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T < 0$$



$$y - x < 0$$

Δηλ. η αέρια φάση είναι
φτωχότερη σε A από την
υγρή φάση

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y - x)}{y(1 - y)\left(1 - \frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

Αντίστοιχα, ένα συστατικό έχει μικρότερο κλάσμα στους ατμούς σε σχέση με την υγρή φάση ($y < x$)

εάν

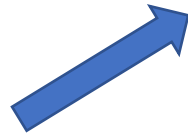
μια αύξηση dy στο κλάσμα του Α στην αέρια φάση προκαλεί μείωση στην ολική πίεση, $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T < 0$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

Επιπλέον, όταν $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = 0$, δηλ. σε συστάσεις όπου $p = p_{max}$ ή $p = p_{min}$



$$y = x, \quad 1 - y = 1 - x$$



Στο συμπέρασμα αυτό είχαμε φτάσει και όταν είχαμε αναφερθεί στα ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΑ μείγματα

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1 - \frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

$$1 - \frac{v_l}{v_g} \approx 1, \text{ διότι } \frac{v_l}{v_g} \ll 1$$

➡

$$(8)' \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)}$$